

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE IS LEGIBLE

⑪ 公開特許公報 (A) 平1-149808

⑤Int.Cl.⁴
 C 08 F 20/22
 G 02 B 1/10
 6/00

識別記号 101
 MMT
 391

序内整理番号 8620-4J
 A-8106-2H
 7036-2H 審査請求 未請求 発明の数 2 (全 9 頁)

⑥公開 平成1年(1989)6月12日

⑦発明の名称 含フッ素ポリマー及びその用途

⑧特願 昭62-308092
 ⑨出願 昭62(1987)12月4日

⑩発明者 犬飼 宏 大阪府摂津市昭和園8-11-710
 ⑪発明者 安原 尚史 大阪府摂津市一津屋2-21-21
 ⑫発明者 北原 隆宏 大阪府吹田市津雲台2丁目1番C-22-101
 ⑬出願人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

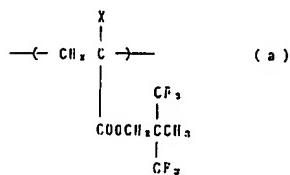
明細書

1. 発明の名称

含フッ素ポリマー及びその用途

2. 特許請求の範囲

1. 一般式:



(式中、Xは水素原子、フッ素原子、塩素原子又はメチル基を表す。)

で示される構造単位を有する含フッ素ポリマー。

2. 一般式(a)で示される構造単位10~100重量%と一般式:

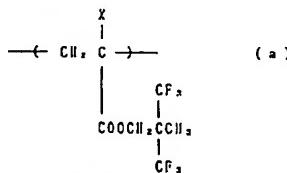


(式中、R'は水素原子、フッ素原子又はメチル基を、R''は水素原子、低級アルキル基又はフルオ

ロアルキル基を表す。)

で示される構造単位0~90重量%を有する特許請求の範囲第1項記載の含フッ素ポリマー。

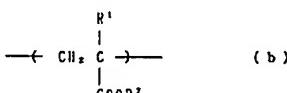
3. 一般式:



(式中、Xは水素原子、フッ素原子、塩素原子又はメチル基を表す。)

で示される構造単位を有する含フッ素ポリマーからなる光学材料。

4. 一般式(a)で示される構造単位10~100重量%と一般式:



(式中、R'は水素原子、フッ素原子又はメチル基を、R''は水素原子、低級アルキル基又はフルオ

ロアルキル基を表す。)

で示される構造単位 0~90 重量%を有する含フッ素ポリマーからなる特許請求の範囲第 3 項記載の光学材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な含フッ素ポリマー及びその用途、詳しくは光学材料、特に光学繊維プラスチック系材又は反射防止コーティング剤に関するものである。

(従来の技術)

従来、透明性に優れたガラス又はプラスチックにより芯を形成し、その芯材よりも屈折率の低いプラスチックを鞘材とした同心状の芯-鞘構造により複合繊維を構成し、その繊維の一端に入射した光を繊維の長さ方向に沿って内部で全反射させて伝達させる光学繊維はよく知られている。

プラスチック系鞘材として、これまで種々のポリマーが提案されているが、軟化温度が高くかつ屈折率が低いという光学繊維鞘材として要求され

る特性を充分に満足するものは少ない。その中で前記の特性を満足する光学材料として特開昭49-129545 号公報にはバーフルオロヒープチルメタクリレートが記載されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、バーフルオロヒープチルメタクリレートは、可挠性が悪く、しかも基材への密着性が劣るという欠点を有している。

本発明の目的は、前記欠点に鑑み軟化温度が高くかつ屈折率が低いという光学繊維鞘材として要求される特性を充分に満足するとともに可挠性に優れ、しかも基材への密着性が良い光学材料を提供することである。

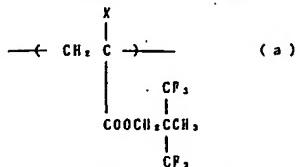
(問題点を解決するための手段)

本発明は、新規な含フッ素重合体であるヘキサフルオロネオベンチル(メタ)アクリレートの重合体が特異的に高いガラス転移温度(以下 Tg と称する)を有し、屈折率が低く、可挠性に優れ、しかも基材への密着性が良いという知見に基づき完成されたものである。

3

4

すなわち、本発明の要旨は一般式：

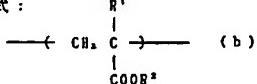


(式中、X は水素原子、フッ素原子、塩素原子又はメチル基を表す。)

で示される構造単位を有する含フッ素ポリマーおよび上記含フッ素ポリマーからなる光学材料に存する。

本発明の含フッ素ポリマーは上記一般式(a)で示される構造単位を有するホモポリマーはもちろんのこと上記一般式(a)で示される構造単位を 10 重量%以上含有するコポリマーをも含むものである。

好みのコポリマーとしては、上記構造式(a)に加えて一般式：



(式中、R¹ は水素原子、フッ素原子又はメチル基を、R² は水素原子、低級アルキル基又はフルオロアルキル基を表す。)

で示される構造単位を 90 重量%以下、好みくは 70 重量%以下、さらに好みくは 50 重量%以下の割合で含有するものが挙げられる。

なお、上記一般式(a)において X は好みくはフッ素原子又はメチル基である。また、上記一般式(b)において R¹ は好みくはフッ素原子又はメチル基であり、R² は好みくは -CH₃ 、 -CH₂ CH₃ 、 -CH₂ CH₂ CH₃ 等の脂肪族基、  、  等の環状式炭化水素基、 -CH₂ CP₃ 、 -CH₂ CP₂ H 、 -CH₂ CF₃ CPHC₂ F 、 CH₂ CH₂ C₆H₅ 等のフルオロアルキル基である。R² はさらに -CH₂ CH₂ OH 、 -CH₂ CH₂ CH₂ S(OC₂H₅)₂ 、 -H 、 -CH₂ CH₂ CH₂ 等の官能基を含んでもよい。

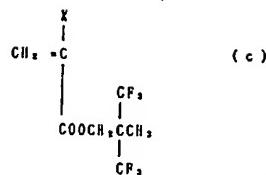
さらに、本発明のポリマーは本発明のポリマーの特性を損なわない範囲でその他のモノマー、例えばステレン、塩化ビニル等を共重合することができる。

5

—64—

6

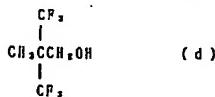
本発明のポリマーは下記一般式：



(式中、Xは水素原子、フッ素原子、塩素原子又はメチル基を表す。)

で示される新規な化合物を単独重合又は他のモノマー化合物と共に重合することによって得ることができる。

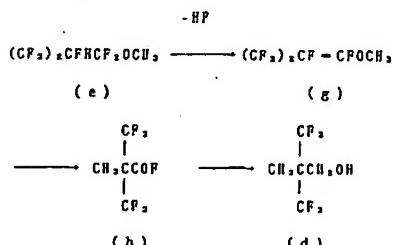
上記一般式(c)で示される化合物は、式：



で示されるヘキサフルオロネオベンチルアルコールをビリジン、トリエチルアミン等の有機塩基類を助剤として(メタ)アクリル酸ハライド又はα位の水素原子がフッ素原子若しくは塩素原子で

置換されたアクリル酸ハライドと脱ハロゲン化水素反応させることによって得ることができる。また、メタアクリル酸とアルコールを脱水剤の存在下で脱水反応させることにより合成することができる。

なお、上記式(d)で示されるヘキサフルオロネオベンチルアルコールは、例えば次式に示すようにオクタフルオロイソブテンのメタノール付加物(e)を脱HF反応することにより下記オレフィン(g)を得、これを転移反応により下記酸フルオライド(h)を得、これを還元することによって得ることができる。



本発明の含フッ素ポリマーを製造する重合形式

は、塊状、溶液、懸濁、乳化重合等、一概に採用されている形式が採用される。

本発明の含フッ素ポリマーを製造する際に用いられる重合開始剤としては、塊状、溶液および懸濁重合においてはアゾビスイソブチロニトリル、イソブチリルバーオキシド、オクタノイルバーオキシド、ジーアソーブロビルバーオキシジカルネート、または式 $[\text{C}_2(\text{CF}_3\text{CFCF}_3)_n\text{CF}_3\text{COO}]_z$ 、 $[(\text{X}(\text{CF}_3\text{CFCF}_3)_n\text{COO})_z$ および $(\text{X}(\text{CF}_3\text{CFCF}_3)_n\text{COO})_z$

(式中、XはH、F又はCl、nは1~10)で表される含フッ素有機過酸化物等が好ましく用いられる。乳化重合においては、過硫酸カリ、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリまたはこれら過硫酸等の酸化剤、亜硫酸ソーダ等の還元剤および硫酸鉄(II)等の過還金属の塩類のレドックス開始剤が用いられる。

前記の塊状、溶液または懸濁重合において、本発明の新規含フッ素ポリマーの熱分解温度の向上や分子量分布の調整の目的で、メルカプタン類等

の連鎖移動剤を用いることが好ましい。連鎖移動剤を用いる場合の連鎖移動剤の添加割合は、モノマー100重量部に対し通常0.01~1重量部である。

前記の溶液および懸濁重合で本発明の新規含フッ素ポリマーを製造する際に用いられる溶液としては、フロン-12、フロン-113、フロン-114、フロン-C318等フッ素系溶媒または酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン等炭化水素系溶媒が代表例として挙げられる。

重合温度は通常0~100℃の範囲で上記重合開始剤の分解温度との関係で決められるが、多くの場合10~80℃の範囲が好ましく採用される。

重合圧力は0~50kg/cm²ゲージの範囲が採用される。

上記重合反応で調整することができる本発明の含フッ素ポリマーの分子量は、通常1万~500万(ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる)、屈折率(n_D²⁰)は、1.37~1.45、軟化温度は120~160℃である。

本発明の新規含フッ素ポリマーは、通常光学純

種のプラスチック系素材として利用されているフルオロアルキルメタクリレートポリマーに比べ軟化温度が高く、比較的高温下、例えば従来のプラスチック系や材では使用できなかった車のエンジンルームにおいても使用することができ、また本発明のポリマーは、分解温度が高いので、これを溶融纺糸して光学繊維を製造するに際して許容される加热温度幅が大きく、該ポリマーを溶融する為の温度調節が容易になるという利点も有している。

さらに、本発明の含フッ素ポリマーは、低い屈折率、高い透明性、良好な可塑性を有し、優れた光学材料となるものである。

光学材料の用途としては、上記光学繊維プラスチック素材の他に反射防止コーティング剤が挙げられる。すなわち、プラスチックやガラスの表面に本発明のポリマーをコーティングすることにより、ギラッキや乱反射を防止することができる。

本発明の含フッ素ポリマーは、光学材料の用途の他、さらに有機ガラス、耐候性塗料添加剤等と

しても利用することができる。

(実施例)

次に参考例、実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。

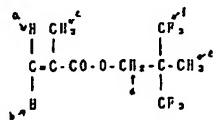
参考例 (ヘキサフルオロネオベンチルメタクリレートの合成)

温度計、滴下ロート、攪拌機、還流冷却器を備えた1Lのガラス製4つ口フラスコに、テトラグライム133.37g (0.6mol) および水素化ホウ素ナトリウム15.13g (0.4mol) を入れ、温度を80°Cに保つ。この混合物中に2,2-ビス (トリフルオロ) プロピオン酸フルオライド106.04g (0.5mol) を2時間半で滴下する。滴下終了後80°Cで3時間攪拌後20°Cに冷却する。次に塩酸 (35%) 21ccを徐々に滴下し、水 500ccの水で洗浄後、常圧で蒸留を行わない60gのヘキサフルオロネオベンチルアルコールが得られた (収率60%)。このものは沸点110°C、融点48.1°Cの無色の針状結晶である。同定は¹³F-NMRスペクトルおよび¹H-NMRスペクトルによって行った。

1 1

次に、500mLのガラス製フラスコ中に上記ヘキサフルオロネオベンチルアルコール 150g (0.765mol)、メタアクリル酸73g (0.85mol) および*t*-ブチルカテコール1gを入れ、70~80°Cに加热し、次いで50gの五酸化ニリンを二時間要して添加した。この場合温度を80~90°Cに維持する。添加終了後、さらに3時間80~90°Cに保持し反応を完結させた。反応混合物を300mLの水で洗浄し得られたヘキサフルオロネオベンチルメタクリレートを15mmHgの減圧下で蒸留した。沸点55°C、GCの純度99.9%。同定は¹H-NMRスペクトル、¹³F-NMRスペクトル、¹³C-NMRスペクトル (全て溶媒: アセトニード) によって行った。

式:



で表される化合物について、次の化学的変位 (δ) 及び結合定数 (J) が測定された。なお、測定は

1 2

日本電子製¹³F-NMR-PX-100型によって行った。

¹H-NMR TMS標準

No.	δ (ppm)	J (Hz)	結合様式
a	5.67	-	s
b	6.16	-	s
c	1.92	2.1	d-d
d	4.50	-	s
e	1.50	-	s

(注)s: シングレット

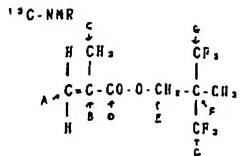
d: グブレット

m: マルチブレット

¹³F-NMR CF₃COOH標準

低磁場を+

No.	δ (ppm)	J (Hz)	結合様式
f	5.8	-	s



TMS標準

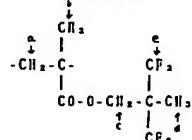
No.	δ (ppm)
A	126.3
B	136.0
C	17.7
D	165.80
E	61.3
F	51.1
G	125.3
H	12.2

実施例 1

500mLのガラス型フラスコ内に減圧蒸溜によっ

て精製したヘキサフルオロネオベンチルメタアクリレート100部、n-ドデシルメルカプタン0.05部、重合開始剤、2,2'-アゾイソブチロニトリル0.025部を混合溶解した後、脱気窒素置換を繰り返して密封した。

次いで70℃に維持された反応槽で16時間重合させた。重合終了後、得られた重合物中にアセトン300gを入れ、溶解させ、その溶液を5Lのメタノール中に注ぎ込む。沈澱する重合体を液体から分離し、そして100℃の溼度で10時間減圧乾燥し96.2gの重合体を得た（収率96%）。重合体の分子量はM E Kで35℃での〔η〕は0.596であった。ポリマーの同定を元素分析と核磁気共鳴スペクトルにより行った。元素分析はC 40.9、H 3.8、F 43.2、O 12.1%であった。また核磁気共鳴スペクトルは下記の通りであった。



15

16

 $^1\text{H-NMR}$ TMS標準

No.	δ (ppm)
a	1.6 ~ 2.4
b	1
c	4.26
d	1.55

 $^{19}\text{F-NMR}$ CP₃COOH標準 低磁場を +

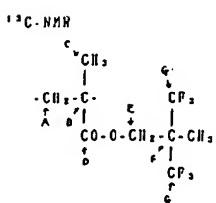
No.	δ (ppm)
e	+ 6.4

TMS標準

No.	δ (ppm)
A	50~52
B	45.0
C	16.7, 18.3
D	175.2, 175.9, 176.2
E	62.6
F	50.3
G	124.7
H	12.4

実施例 2

500mLのガラス型フラスコ内に減圧蒸溜によって精製したヘキサフルオロネオベンチル-α-フルオロアクリレート100部、n-ドデシルメルカプタン0.025部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.0部、および重合溶媒酢酸エチル233部を混合溶解した後、脱気窒素置換を繰り返して密封し



17

—67—

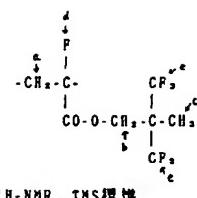
18

た。

次いで50℃に維持された反応槽で18時間重合させた。重合終了後、得られたポリマー溶液を5ℓのメタノール中に注ぎ込む。沈殿する重合体を液体から分離し、そして100℃の温度で10時間減圧乾燥し93gの重合体を得た(収率93%)。重合体の分子量はM E Kで35℃での(η)は0.423であった。ポリマーの同定を元素分析と核磁気共鳴スペクトルにより行った。

元素分析はC 35.8%、H 2.6%、F 49.6%、O 11.9%であった。また核磁気共鳴スペクトルは下記の通りであった。

(以下余白)

¹H-NMR TMS標準

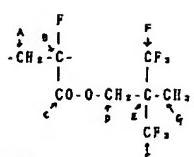
No.	δ (ppm)
a	2.0 ~ 3.32
b	4.42
c	1.54



No.	δ (ppm)
d	85.2, 88.8, 93.5
e	-6.2

19

20

¹³C-NMR

TMS標準

No.	δ (ppm)
A	44.7
B	92.1
C	169.0, 167.9, 166.8
D	62.0
E	50.6
F	124.6
G	11.8

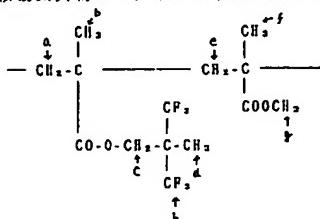
実施例 3

500mLのガラス製フラスコ内に減圧蒸溜によって精製したヘキサフルオロネオベンチルメタアクリレート90部、メチルメタアクリレート10部、n-ドデシルメルカバタン0.1部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.025部を混合溶解し、実施例1と同様の操作で重合を行い、98.5gの重合体を得た(収率98.5%)。

重合体の分子量はM E Kで35℃での(η)は0.494であった。またポリマーの同定を元素分析と核磁気共鳴スペクトルにより行った。

元素分析はC 42.8%、H 4.2%、F 38.9%、O 14.1%であった。

核磁気共鳴スペクトルは下記の通りであった。



21

—68—

22

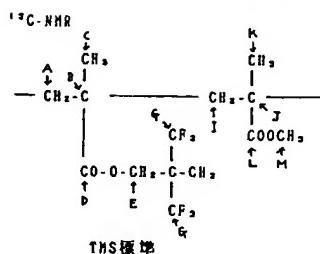
¹H-NMR TMS標準

No.	δ (ppm)
a, e	1.6 ~ 2.4
b, f	1
c	4.32
d	1.60
g	3.60

¹³C-NMR CF₃COOR標準 低磁場を+

No.	δ (ppm)
h	-6.6

(以下余白)



No.	δ (ppm)
A, I	53.8
B, J	44.6, 44.9
C, K	16.4, 18.3
D, L	175.2 ~ 177.4
E	62.5
F	50.3
G	124.0
H	12.4
M	51.4

2 3

2 4

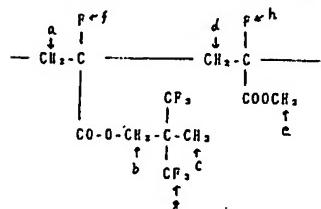
実施例 4

500mLのガラス製フラスコ内に減圧蒸溜によつて精製したヘキサフルオロネオベンチル- α -フルオロアクリレート90部、メチル- α -フルオロアクリレート10部、n-ドデシルメルカプン1.0部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部を混合溶解し、実施例1と同様の操作（但し、ここでの重合温度は50℃である）で重合を行い、98.3%の重合体を得た（收率98.3%）。

重合体の分子量はM_wKで35℃での(η)は、0.621であった。

元素分析はC 36.85%、H 2.8%、F 46.5%、O 13.8%であった。

核磁気共鳴スペクトルは下記の通りであった。

¹H-NMR TMS標準

No.	δ (ppm)
a, d	2.0 ~ 3.34
b,	4.42
c	1.55
e	3.70

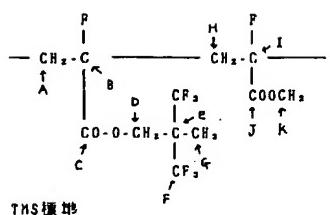
¹⁹F-NMR CF₃COOR標準 低磁場を+

No.	δ (ppm)
f, h	85.2, 88.8, 93.4
g	-6.2

2 5

—69—

2 6

¹³C-NMR

No.	δ (ppm)
A, H	44.3
B, I	92.1
C, J	169.0, 167.9, 166.8
D	62.0
E	50.6
F	124.6
G	11.8
K	52.2

27

10°C/分の昇温速度で重量減少の始まる温度を測定した。

(ウ)屈折率 (n_D)

アグロ光学機器製作所製アツベ式屈折計を用い25°Cで測定した。

(エ)メルトインデックス (MI)

島津製作所製高化式フローテスターを用い、本発明の合フツ素ポリマーを内径9.5mmのシリングーに装填し、温度230°Cで5分間保った後、7kgのピストン荷重下に内径2.1mm、長さ8mmのオリフィスを通して押し出し、10分間に押し出されて出てきた。該ポリマーのグラム数をMIとした。

(オ)透光性 (T_λ)

芯材にポリメチルメタクリレート、さや材に本発明の合フツ素ポリマーを用い、直径300μm(さや材厚さ15μm)、長さ500mmの光学繊維を230°Cで複合紡糸し、波長650~680nmの光で透過度を測定した。

(カ)可溶性 (Pb)

本発明の合フツ素ポリマーを前記MIと同様の方

比較例1

ヘキサフルオロネオベンチルメタクリレートにかえて2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレートを用いた他は、実施例1と同様にして比較例1のポリマーを調製した。

比較例2

ヘキサフルオロネオベンチルメタクリレートにかえてバーフルオロイープチルメタクリレートを用いた他は実施例1と同様にして比較例2のポリマーを調製した。

試験例1

実施例1~4の本発明のポリマーについて下記特性を調べた結果を第1表に示す。なお、物性値の測定法は次の方法による。

(ア)軟化温度 (T_g)

パーキンエルマ社製DSC II型示差走査熱量計を用い、20°C/分の昇温速度で吸熱が始まる温度を測定した。

(イ)分解温度 (T_d)

島津製作所社製DTG-30型示差熱天秤を用い、

28

法で直径1mmの繊維とし、室温で鋼丸棒にまきつけ、該繊維にひびの入る鋼丸棒半径を調べた。

(以下余白)

29

—70—

30

試験例 2

実施例 1 で得られた重合体を 85°C の雰囲気下に 100 時間放置しても透光率の減少はなかった。

試験例 3

実施例 3 の材料を酢酸エチルに 5 重量 % になるまで溶解し、この溶液を 250 μm のドクタブレードで PMMA 板（三菱レーションアクリベット材）に塗布した。80°C で 1 時間乾燥し試料板を調製した。この時の膜厚は 8 μm でた。評価試験法として以下のことを行った

(ア) 反射率

5° 正反射測定装置の付いた UV スペクトル（日立 U3200）により 400~700 nm の平均反射率を測定した。

(イ) 耐擦傷性

太平理化製ラビングラスターにテトロン布を取り付け荷重 500 g で 1000 回こすった。

(ウ) 密着性

ごばん目 - セロテープ剥離試験を JIS K5400 に準拠して行った

表 1

実験例	T _m (°C)	T _d (°C)	n _s	M 1	E _b (m)	
					T _e (%)	F _b (%)
1	150	286	1.395	30	80	15
2	135		1.37	78	84	< 6
3	140		283	1.41	50	75
4			1.38	33	78	10
						< 6

3.1

その結果、反射率は 2.0% 以下であり耐擦傷性は良好であった。

またこの時のコーティング MMA 板の 400~700 nm の透光率は 85% であった。またこの時の密着性（ゴバン目）は 100/100 であった。80°C で同様の実験を行ったが、物性に変化はなかった。

比較試験例 1

比較例 1 のポリマーの軟化温度は 72°C、分解温度は 265°C と低く、屈折率は 1.42 であった。

上記ポリマーをさや材、ポリメチルメタクリレートを芯材として光学繊維を 250 μm のドクタブレードで調製したところ、さや材部に発泡が認められた。芯材温度を 210°C としたところ、成形ダイが自づまりし芯材できなかった。芯材温度が 230°C で実施例と同様の光学繊維が芯材でき、透光性は 76% であった。しかしながら、85°C の雰囲気下に 100 時間放置した後の透光性は 52% に低下していた。

また、比較例 1 で調製したポリマーを試験例 3 と同様に PMMA 板に塗布し、試料板を調製した。

この反射率は 2.5% と悪く、耐擦傷性は 50 回で

3.2

キズが多數発生して不良であった。

80°C で同様の実験をおこなったところ、耐擦傷性は 2 回でキズが多數発生した。

比較試験例 2

比較例 2 のポリマーの E_b を測定したところ 30 mm 以上であり、使用にたえないものであった。

また、比較例 2 で調製したポリマーを 1,1,2-トリクロロ-2,2-トリフルオロエタンに 5% まで溶解し、PMMA 板上に試験例 3 と同様に 8 μm の塗膜を得た。

この密着性を調べたところ、1 回で 0/100 であった。

(発明の効果)

本発明によれば、軟化温度が高くかつ屈折率が低いという光学繊維芯材として要求される特性を充分に満足するとともに可操作性に優れ、しかも基材への密着性が良い光学材料が提供される。

以上

特許出願人 グイキン工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)